

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-130187

(43)Date of publication of application : 21.05.1996

(51)Int.Cl.

H01L 21/205

C23C 16/44

(21)Application number : 06-266395

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 31.10.1994

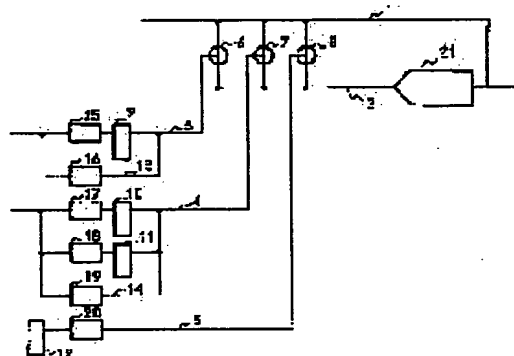
(72)Inventor : KUZUHARA TORU

## (54) SEMICONDUCTOR VAPOR PHASE GROWTH APPARATUS AND SEMICONDUCTOR VAPOR PHASE GROWTH METHOD

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To facilitate satisfactory hetero-epitaxial growth without largely changing raw material supply rates of respective raw gas lines by a method wherein hydrogen or inert gas lines for flow rate correction are provided to the respective raw gas lines.

**CONSTITUTION:** Hydrogen or inert gas lines 13 and 14 for flow rate correction are provided to group-III raw gas lines 3 and 4 and the flow rates of the respective raw gas lines are controlled to be equal to each other. Three raw gases from the group-III raw gas lines 3 and 4 and a group-V raw gas line are mixed and supplied to a reaction chamber 21 through a supply line 2 with hydrogen or inert gas which is the carrier gas. An exhaust line 1 which has the same pressure as the supply line 2 is also provided. The raw gas lines 3-5 can be connected to the supply line 2 or the exhaust line 1 with switching valves 6-8. With this constitution, satisfactory hetero-epitaxial growth can be achieved without largely changing the raw material supply rates of the respective raw material lines 3-5.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]


[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal nst examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-130187

(43) 公開日 平成8年(1996)5月21日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 L 21/205

C 2 3 C 16/44

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

D

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-266395

(22) 出願日 平成6年(1994)10月31日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 葛原 徹

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝小向工場内

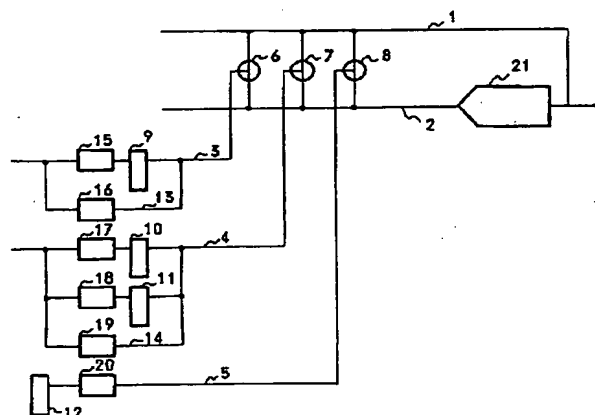
(74) 代理人 弁理士 則近 憲佑

(54) 【発明の名称】 半導体気相成長装置および半導体気相成長方法

(57) 【要約】 (修正有)

【構成】 複数の原料ガスライン3, 4, 5を有する半導体気層成長装置において、各原料ガスラインの流量が等しくなるように流量を補正する水素又は不活性ガスのライン13, 14を具備したものである。

【効果】 成長途中で原料ガスを切替えても界面に中間層の発生しない結晶が得られる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 原料ガスを供給する複数の原料ガスラインを備えたガス供給装置と、前記原料ガスを反応させて基板上に成長層を成長させる反応容器とからなる半導体気相成長装置において、前記ガス供給装置が、複数の前記原料ガスを統合して前記反応容器へ供給する供給ラインと、前記供給ラインとほぼ同じ圧力に保たれ、反応容器外へ導かれる排気ラインとを具備し、前記各原料ガスラインの流量を互いにほぼ等しくできるように、前記各原料ガスラインのそれぞれに独立に流量を補正することができる水素又は不活性ガスのラインを具備した半導体気相成長装置。

【請求項 2】 気相成長途中で切替える各原料ガスライン同士の流量を互いにほぼ等しくすることを特徴とする請求項 1 記載の半導体気相成長装置を使用した半導体気相成長方法。

【請求項 3】 不活性ガスとして、アルゴン、ヘリウム、又は窒素を使用することを特徴とする請求項 1 記載の半導体気相成長装置。

【請求項 4】 不活性ガスとして、アルゴン、ヘリウム、又は窒素を使用することを特徴とする請求項 2 記載の半導体気相成長方法。

【請求項 5】 気相成長する半導体が III-V 族化合物半導体である請求項 1 記載の半導体気相成長装置。

【請求項 6】 気相成長する半導体が III-V 族化合物半導体である請求項 2 記載の半導体気相成長方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、半導体気層成長装置および半導体気層成長方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 気相成長方法を用いて多層の結晶成長を連続的に行う場合には、成長層の切替の時に結晶成長中の原料ガスやドーピングガスの切替が円滑に行われることが重要である。これは複数の原料ガスラインをバルブ操作により切替えたときに、ガスの流れに乱れが生じたり、圧力変動が生じたりすると、成長条件が不安定に変化したり、原料ガスやドーピングガスが整然と設計通りに切替わらずに混合して、界面に中間層が生じてしまう。特に近年脚光を浴びている構成元素の異なる結晶を連続して成長するヘテロエピタキシャル結晶成長の場合には、ヘテロ界面の結晶品質や急峻性を著しく劣化させてしまう。原料ガス切替時の圧力変動を防ぐために従来の気相成長装置においては、反応容器と同じ圧力で反応容器外に導かれる排気ラインを、反応容器へと導かれる供給ラインとは別に設けて、原料ガスラインを排気ラインから切替える等の方策が行われている。

【0003】 以下、本発明の従来例として半導体気相成長装置の一例を図 4 に示す。図 4 は例えば、GaAs 基板上に GaAs 層と AlGaAs 層とを交互に積層させ

る成長装置である。III 族の原料ガスラインとして二つの原料ガスラインがあり、GaAs 層成長用ラインである原料ガスライン 103 にはトリメチルガリウム ( $\text{CH}_3)_3\text{Ga}$  (以下、TMG と略記する) 109 が接続され、AlGaAs 層成長ラインである原料ガスライン 104 には TMG 110 とトリメチルアルミニウム ( $\text{CH}_3)_3\text{Al}$  (以下、TMA と略記する) 111 とが接続されている。いずれの TMG、TMA ともそれぞれ一定の温度に保たれている。一方、V 族の原料ガスラインとして原料ガスライン 105 には  $\text{AsH}_3$  112 が接続されている。この 3 種類の原料ガスを混合して、キャリアガスである水素とともに反応容器 117 にガスを供給する供給ライン 102 があり、それとは別に供給ラインと同じ圧力の排気ライン 101 が設置してある。原料ガスラインは切替バルブ 106~108 により、供給ライン 102 から排気ライン 101 かのいずれか一方に接続できるようになっている。113~116 は流量制御装置 (この例ではマスフローコントローラ) である。III 族の原料ガスラインは、結晶の成長を開始する時に成長させる原料の原料ガスラインが排気ライン 101 から供給ライン 102 に切替わり、結晶の成長を停止させる時には、逆に供給ライン 102 から排気ライン 101 に切替えられる。例えば GaAs の成長を停止させ、連続して AlGaAs 層の成長を行う場合には、切替バルブ 106 は供給ライン 102 から排気ライン 101 に切換え、逆に切替バルブ 107 は排気ライン 101 から供給ライン 102 に接続することになる。この切替時において原料ガスライン 103、104 の流量が等しい場合には、ガス切替時に供給ライン 102 と排気ライン 101 の正味の流量は変化せず、原料ガスラインは同じ圧力のラインへの接続となる。その結果、原料ガスラインや反応容器内の圧力変動やガスの流れの乱れによる切替前後の非定常状態も発生しにくく、良好なヘテロ界面のヘテロエピタキシャル成長ができる。

【0004】 本装置を用いて、GaAs 基板上に AlGaAs (2000 オングストローム、以下、「オングストローム」を「Å」と略記する)、GaAs (50 Å)、AlGaAs (2000 Å) の各層を順次結晶成長して、図 3 に示すような量子井戸構造の結晶を作成した例を以下に示す。成長条件は例えば、TMG を  $0^\circ\text{C}$  に、TMA を  $18^\circ\text{C}$  にして、TMG 109 に  $10\text{cc}/\text{min}$ 、TMG 110 に  $7\text{cc}/\text{min}$ 、TMA 111 に  $23.1\text{cc}/\text{min}$  の水素ガスを流し、10%の  $\text{AsH}_3$  を含む水素 112 と純水素ガスをそれぞれ  $100\text{cc}/\text{min}$ 、 $51/\text{min}$  混合して反応容器 117 へ供給する。各原料ガスラインの流量は、GaAs と AlGaAs との成長速度が等しくなるように設定されている。成長温度は約  $720^\circ\text{C}$  である。このようにして成長したヘテロ接合の結晶について、フォトルミネッセンスにより量子井戸からの発光波長を調べたところ、図 5 に示すよ

うにピーク波長が7610Åであり、設計値7670Åに比べて60Åも短波長側にずれていた。これは原料ガスライン103、104の流量が異なるために、ガスの切替え時に圧力変動とガスの流れの乱れが生じ、そのためガスの混合により中間層がヘテロ界面にできてしまったためである。従ってこれを回避するためには、原料ラインの原料供給量をラインによって変えるなどして、原料ガスラインの流量を同じにしなければならない。

【0005】このとき原料ガスライン103の流量は10cc/minで、原料ガスライン104の流量は30.1cc/minであり、両流量が3倍以上も異なる。これは、0℃のTMGと18℃のTMAとでは飽和蒸気圧が8倍以上も異なり、GaAsとAlGaAsの成長速度を等しくするためには、TMAにはTMGよりも多量のキャリアガスを流さなければならないためである。Al組成比が大になると、この差はさらに大きく開いてしまう。原料が成長層組成元素の気体化合物であれば、濃度を変える等して原料ガスラインの流量を等しくなるようにすることができる場合もある。しかし、組成元素の液体化合物や固体化合物の飽和蒸気を水素ガス等に含有させて原料ガスとする液体原料や固体原料では、飽和蒸気圧は物質によっては桁違いに異なることがある。この場合には温度を変えて飽和蒸気圧を制御しても十分には対応できない場合が殆どである。例えば、Inを含む半導体材料(InGaAsなど)を成長させる場合によく用いられる(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>In(以下TEIと略記する)などの固体原料はTMAよりも更に飽和蒸気圧が小さいため、GaAsとのヘテロ接合の形成にはライン切替え時に流量を大幅に変えざるを得ず、上述した接合界面の乱れは更に深刻な問題となる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】以上述べたように、従来の装置ではヘテロ接合結晶の成長において原料ガスライン毎にガス供給量を大きく変えなければならない、これに伴う圧力変動のため良好な接合界面を成長させることが困難であった。

【0007】また、圧力変動を防ぐため各原料ガスラインの流量が等しくなるように成長条件を選ぶと、V/III比や成長速度などを独立に変えられないため、成長条件が著しく制限される。また、多元系に対応した、原料ガスの種類の多いガス系の場合には更に深刻な問題となる。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明では、請求項1に対応して原料ガスを供給する複数の原料ガスラインを備えたガス供給装置と、前記原料ガスを反応させて基板上に成長層を成長させる反応容器とからなる半導体気相成長装置において、前記ガス供給装置が、複数の前記原料ガスを統合して前記反応容器へ供給する供給ラインと、前記供給ラインとほぼ同じ圧

力に保たれ、反応容器外へ導かれる排気ラインとを具備し、前記各原料ガスラインの流量を互いに等しくするため、前記各原料ガスラインのそれぞれに独立に流量を補正することができる水素又は不活性ガスのラインを具備した半導体気相成長装置である。

【0009】また、請求項2に対応して気相成長途中で切換える各原料ガスライン同士の流量を互いに等しくすることを特徴とする請求項1記載の半導体気相成長装置を使用した半導体気相成長方法である。

【0010】

【作用】このように構成されたものでは、飽和蒸気圧が大きく異なる物質を使用した場合でも、原料供給量をそろえたまま容易に各原料ガスラインの流量を等しくすることができるため、反応室内圧力、ガス流を乱すことなく良好なガスの切替を行うことができる。その結果各原料ガスラインの原料供給量を大きく変えることなく、良好なヘテロエピタキシャル成長を行うことができる。

【0011】

【実施例】以下、本発明に係る半導体気相成長装置およびこれを用いた半導体気相成長の一実施例につき図1を参照して説明する。本例はGaAs基板上にGaAs層とAlGaAs層とを交互に積層させる成長装置およびこれを用いた気相成長である。III族の原料ガスラインとして二つの原料ガスラインがあり、GaAs層成長用ラインである原料ガスライン3にはTMG9が接続され、AlGaAs層成長用ラインである原料ガスライン4にはTMG10とTMA11とが接続されている。いずれのTMG、TMAとも温度調整装置(図示せず)によりそれぞれ一定の温度に保たれている。さらに流量補正用の水素又は不活性ガスのガスライン13、14がそれぞれの原料ガスラインに設置され、原料ガスライン3、原料ガスライン4共に等しい流量になるように設定されている。一方、V族の原料ガスラインとして原料ガスライン5には水素又は不活性ガスで希釈したAsH<sub>3</sub>12が接続されている。この三つの原料ガスを混合してキャリアガスである水素又は不活性ガスと共に反応容器21にガスを供給する供給ライン2があり、それとは別に供給ライン2と同じ圧力の排気ライン1が設置してある。

【0012】原料ガスラインは切替バルブ6~8により、供給ライン2か排気ライン1かのいずれか一方に接続できるようになっている。III族の原料ガスラインは、結晶を成長する時に成長させる原料の原料ガスラインが排気ライン1から供給ライン2に切替わり、結晶の成長を停止させる時には、逆に供給ライン2から排気ライン1に切替わる。15~20は流量制御装置、例えばマスフローコントローラである。

【0013】上記装置を用いて、GaAs基板上にAlGaAs(2000Å)、GaAs(50Å)、AlGaAs(2000Å)の各層を順次結晶成長して、図3

に示すような量子井戸構造の結晶を作成した。成長条件は例えば、TMGを0℃に、TMAを18℃にして、TMG9に10cc/min、TMG10に7cc/min、TMA11に23.1cc/minの水素ガスを流し、水素で10%に希釈したAsH<sub>3</sub> 12と水素ガスをそれぞれ100cc/min、5l/min混合して反応容器21へ供給する。また、流量補正ライン13、14はそれぞれ20.5cc/min、0.4cc/minの水素ガスを流している。成長温度は約720℃である。フォトルミネッセンスにより量子井戸からの発光波長を調べたところ、図2に示すようにピーク波長は設計値7670Åと殆どずれていない。これは原料ガスラインの圧力変動、流量変動が抑制され、また原料ガス供給ラインのガスの流れの乱れが最小限に抑えられたことを示している。本例では切替える原料ガスが2種類であるが、3種類以上の場合でも同様である。また、流量補正用のガスとして水素を用いる場合を例示したが、ヘリウム、アルゴン、窒素等の不活性ガスを用いても本発明の効果が得られる。

#### 【0014】

【発明の効果】本発明によれば、各原料ガスラインに流量補正用の水素又は不活性ガスのガスラインを設置することにより、各原料ガスラインの原料供給量を大きく変えることなく原料ガスラインの流量をそろえることができ、圧力変動や、ガスの流れの乱れの発生を抑制することができる。

【0015】この結果、多層連続成長層特にヘテロエピタキシャル結晶成長の界面付近の特性を著しく改善することができる。これは多元系に対応した、原料ガスの種類の多いガス系の場合には特に顕著な効果が得られる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る半導体気相成長装置の配管系統概略図である。

【図2】本発明での方法、装置で成長した結晶のフォトルミネッセンス測定結果を示す線図である。

【図3】本発明又は従来例の方法で成長した結晶構造を説明する断面図である。

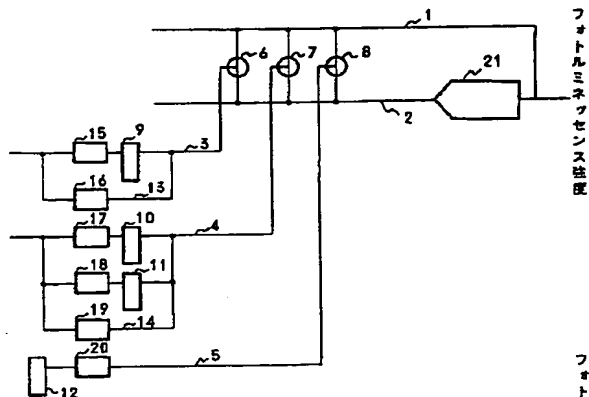
【図4】従来例の半導体気相成長装置配管系統の概略図である。

【図5】従来例の方法、装置で成長した結晶のフォトルミネッセンス測定結果を示す線図である。

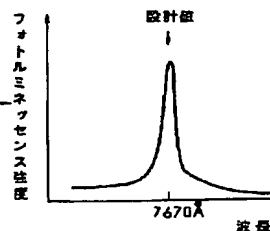
#### 【符号の説明】

1、101	: 排気ライン
2、102	: 供給ライン
3、4、5	: 原料ガスライン
103、104、105	: 原料ガスライン
6、7、8	: 切替バルブ
106、107、108	: 切替バルブ
9、10	: TMG
109、110	: TMG
11、111	: TMA
12、112	: AsH <sub>3</sub>
13、14	: 補正用ライン
15、16、17、18、19、20	: 流量制御装置
113、114、115、116	: 流量制御装置
21、117	: 反応容器
31	: 半絶縁性GaAs基板
32、34	: Al <sub>0.3</sub> Ga <sub>0.7</sub> As成長層
33	: GaAs成長層

【図1】



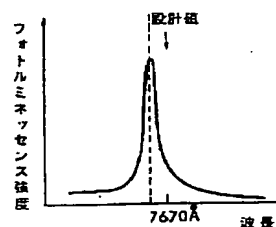
【図2】



【図3】



【図5】



【図4】

